

Rec'd PCT/PTO 24 AUG 2004

PCT/JP03/02216

日 本 国 特 許 庁

27.02.03

10/505409

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 2月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-054983

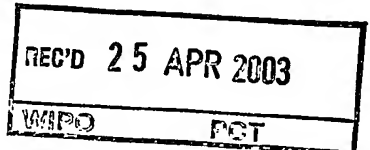
[ST.10/C]:

[JP2002-054983]

出 願 人

Applicant(s):

東亜合成株式会社

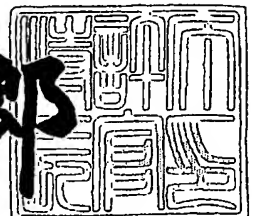


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024196

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 B40228G1

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社  
高分子材料研究所内

【氏名】 神谷 大介

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社  
機能製品研究所内

【氏名】 谷口 誉雄

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社  
高分子材料研究所内

【氏名】 岡崎 栄一

【特許出願人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 福澤 文士郎

【電話番号】 (03)3597-7224

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

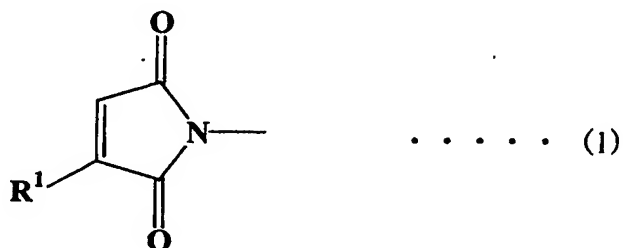
【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型粘着剤及び粘着シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式(1)で示されるマレイミド基を 2 個以上有する常温で液状の化合物を含有してなる活性エネルギー線硬化型粘着剤。

【化 1】



〔但し、式(1)において、 $R^1$ はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又はハロゲン原子を表す。〕

【請求項 2】 前記化合物が、ポリエステル骨格を有する化合物である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤。

【請求項 3】 前記化合物が、数平均分子量 2, 0 0 0 ～ 2 万を有するものである請求項 1 又は請求項 2 に記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤。

【請求項 4】 基材に、請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかに記載の粘着剤を塗布した後、当該塗膜に活性エネルギー線を照射して架橋又は硬化させてなる粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定構造のマレイミド基を 2 個以上有する化合物からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤に関するものであり、本発明の粘着剤は、常温で液状であるため取り扱いが容易であるうえ、可視光線又は紫外線を照射した場合においても、光重合開始剤の非存在下又は少量の添加で、架橋又は硬化させることができ、さらに得られる硬化塗膜は、着色せず、各種粘着性能に優れるうえ、耐水性及び耐熱性にも優れる性質を有し、粘着剤を利用する技術分野において賞用され得

るものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

粘着剤は、粘着加工されて、粘着テープ、粘着ラベル及び両面粘着テープ等の種々の用途に使用されており、近年、その高性能化が要求されている。特に、自動車、電気機器、住宅の内装部品外装部品の接着や、電子部品同士の接着等の用途においては、優れた耐水性和高い粘着性、即ち、室温で低圧着にて貼付けが可能で、かつ高温下に放置しても剥がれ落ちない性能が要求されている。

#### 【0003】

耐熱性が必要とされる用途には、シリコーン系粘着剤を使用した粘着製品が検討されているが、それに対応した優れた剥離材がないことや、高価な原料を使用するためにコスト高になる問題等を有するため、普及するに至っていない。

一方、一般に普及している粘着剤としては、アクリル系重合体やSISやSEBS等のゴム系樹脂を、有機溶剤に溶解させた溶剤系粘着剤が使用されており、耐水性に優れ、粘着性能のバランスにも優れるものであるため、前記性能を満たす様に種々の検討がなされている。

しかしながら、溶剤系粘着剤は、粘着製品に加工する際等に発散する有機溶剤の環境への影響が懸念されるため、有機溶剤を使用しない粘着剤が近年要求される様になってきている。

#### 【0004】

溶剤系粘着剤の代替品としては、耐水性や耐熱性に優れ、低粘度で扱いやすく、溶剤系の塗工装置が応用しやすい等の理由で、紫外線や可視光線等の活性エネルギー線で硬化する活性エネルギー線硬化型粘着が検討されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

活性エネルギー線硬化型粘着剤をはじめとする活性エネルギー線硬化型組成物は、通常、原料成分単独では架橋・硬化しない為に、光重合開始剤又は光増感剤（以下これらをまとめて光重開始剤等という）を添加する必要がある。

光重開始剤等は、その添加量を増やすと硬化が速く進行するため、添加量が多

くなる傾向にある。ところが、光重開始剤等は光を効率的に吸収する為に芳香環を有する化合物が用いられているため、これを原因として、得られる硬化塗膜が黄変してしまうという問題を有するものである。

又、光重開始剤等は、重合反応を効率的に開始させるために、通常は低分子量化合物が使用される。しかしながら、当該組成物に活性エネルギー照射する際は重合熱により温度が上昇するが、低分子量の光重開始剤等は蒸気圧が高いため、硬化時に顕著に悪臭が発生して作業環境の問題が発生したり、得られた製品を汚染する問題を有するものである。又、その硬化塗膜中には、未反応の光重合開始剤等の分解物が残存するので、この硬化塗膜に光又は熱が作用した際に、硬化塗膜が黄変したり、悪臭が発生するという問題点があった。

さらに、硬化塗膜を水中等に放置したり、硬化塗膜に人体が発散する汗等の触れると、未反応の光重合開始剤等が多量にブリードするため、安全衛生面にも問題があった。

#### 【0006】

これら光重合開始剤等を含む活性エネルギー線硬化型組成物の欠点を改良するために、光重合開始剤等を含有せず、活性エネルギー線の照射により硬化し得る組成物が検討されている（例えば、特開平11-124403号公報、特開平11-124404号公報、特開2001-219508号公報及び特開2001-220567号公報等）。

#### 【0007】

しかしながら、特開平11-124403号公報及び特開平11-124404号公報で開示されたマレイミド基を有する化合物を含む組成物を粘着剤として使用した場合、高温で貯蔵保管された場合にゲル化することがあったり、硬化塗膜が耐水性に乏しい、即ち温水に長時間浸漬した場合に、粘着剤層が白化したり接着強度が低下して剥離脱離するものであった。

#### 【0008】

一方、特開2001-219508号公報及び特開2001-220567号公報で開示されたマレイミド基を有する化合物を含む組成物は、いずれも接着剤であり、硬化塗膜は粘着性を有しないか、又は粘着性に乏しいものであり、粘着

剤として使用し難いものであった。さらに、特開2001-220567号公報に記載されたマレイミド基を有する化合物は、結晶性を有し融点が40℃以上であり常温で液状でないため、特に粘着性に乏しいものであり、粘着剤として使用し難いものであった。

【0009】

本発明者らは、常温で液状であり、可視光線又は紫外線を照射した場合においても、光重合開始剤の非存在下で実用的な架橋性又は硬化性を有し、得られる硬化塗膜が、着色せず、各種粘着性能に優れるうえ、耐水性及び耐熱性にも優れる活性エネルギー線硬化型粘着剤を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく種々の検討を行った結果、特定構造のマレイミド基を2個以上有する化合物を含有する粘着剤が、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

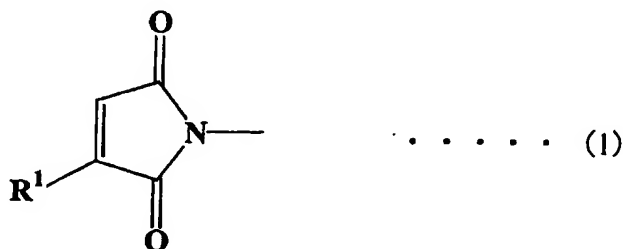
【発明の実施の形態】

#### 1. 式(1)で示されるマレイミド基を2個以上有する化合物

本発明の粘着剤は、下記式(1)で示されるマレイミド基(以下単にマレイミド基という)を2個以上有する化合物(以下単にマレイミド化合物という)を必須とするものである。

【0012】

【化2】



【0013】

但し、式(1)において、 $R^1$ はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又はハロゲン原子を表す。

式(1)において、 $R_1$ はアルキル基であり、炭素数4以下のアルキル基が好ましい。アリールとしてはフェニル基等が挙げられ、アリールアルキル基としては、ベンジル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

$R_1$ としては、粘着剤の反応性に優れ、原料の入手が容易であるため、これらの中でもアルキル基が好ましく、最も反応性に優れるためメチル基がより好ましい。

#### 【0014】

本発明で使用するマレイミド化合物は、前記マレイミド基を有するため、活性エネルギー線の照射によりマレイミド基が2量化して、マレイミド化合物の分子同志を架橋する。又、当該マレイミド基は、紫外線又は可視光線で架橋又は硬化（以下これらをまとめて硬化という）させる場合においても、光重合開始剤等の配合なしに、又は少量の配合で、紫外線又は可視光線の照射により2量化反応を起こすことができる。

#### 【0015】

又、本発明におけるマレイミド化合物は、常温で液状のものである。これにより、塗工作業等の取り扱いが容易になる。一方、常温で固体のものは、取り扱い難いうえ、硬化塗膜の弾性率が高くて粘着性能が不十分なものとなる。尚、本発明において常温とは、25℃を意味する。

#### 【0016】

マレイミド化合物の分子量としては、数平均分子量で2,000～2万が好ましく、3,000～1万がより好ましい。さらに好ましくは3000～8000である。マレイミド化合物の数平均分子量が2,000に満たないと、硬化塗膜の粘着力及びタックが低下する場合があります。他方2万を超えると、粘着剤の粘度が高くなり過ぎ、塗工性が低下することがある。

尚、本発明において、数平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ（以下GPCと略す）により測

定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

【0017】

本発明で使用するマレイミド化合物は、前記マレイミド基を有すものであれば種々の化合物が使用可能である。マレイミド化合物は、種々の方法で製造されたものが使用できるが、次の3種の化合物が、製造が容易である点で好ましい。

【0018】

①末端に2個以上のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、マレイミド基及び活性水素基を有する化合物の付加反応物。

【0019】

②2個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸と、マレイミド基及び活性水素基を有する化合物のエステル化反応物。

【0020】

③2個以上の水酸基を有するポリオールとマレイミド基を有するカルボン酸のエステル化反応物。

以下それぞれの化合物について説明する。

【0021】

#### 1-1. ①の化合物

前記①で挙げた化合物は、末端に2個以上のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（以下単にウレタンプレポリマーという）と、マレイミド基及び活性水素基を有する化合物（以下単にマレイミド活性水素化合物という）の付加反応物であり、ウレタンプレポリマー1モルに対してマレイミド活性水素化合物を2モル以上反応させ製造する。ウレタンプレポリマーとしては、分子の末端に2個以上のイソシアネート基を有するものが好ましい。

【0022】

まず、ウレタンプレポリマーについて説明する。

ウレタンプレポリマーとしては、2個以上の水酸基を有するポリオール（以下単にポリオールという）と、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート（以下単にポリイソシアネートという）との反応物等が挙げられる。

【0023】



ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びラジカル重合性単量体から製造されたポリマーポリオール等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステルポリオールが、得られる硬化塗膜が低粘度で、得られる粘着剤が耐水性に優れるものとなる点で好ましい。

## 【0024】

ポリエステルポリオールは、ポリカルボン酸と多価アルコールとのランダム共縮重合物である。これらの中でも、脂肪族ポリエステルポリオールが粘着剤の活性エネルギー線による硬化性に優れるため好ましい。

## 【0025】

ここで、ポリカルボン酸としては、分子内に2個以上のカルボキシル基を有するものであれば種々のものを使用できる。具体的には、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、アイコ酸二酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、グルタル酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、マロン酸、フマル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、1,4-テレフタル酸、1,3-テレフタル酸及びパラオキシ安息香酸が挙げられる。

## 【0026】

多価アルコールとしては、分子内に2個以上の水酸基を有するものであれば種々のものを使用できる。具体的には、ブチルエチルプロパンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール及びポリエチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,2-デカンジオール、1,10-デカンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、1,3-シクロ

ヘキサンジメタノール及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

これらの中でも、ブチルエチルプロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールが、得られる粘着剤が、低粘度で粘着性に優れるものとなるため好ましい。

#### 【0027】

ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール及びポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン及びジペンタエリスリトール等のアルキレングリコールの、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物及びテトラヒドロフラン変性物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体；ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール及び水添ポリブタジエングリコール等の炭化水素系ポリオール；並びにポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）等が挙げられる。

#### 【0028】

ラジカル重合性単量体から製造されたポリマーポリオールとしては、エチレン性不飽和基及び水酸基を有する単量体を必須成分とする重合体が挙げられる。より具体的には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとこれ以外の(メタ)アクリレート等のラジカル重合性単量体を重合したもの等が挙げられる。

ポリマーポリオールの製造方法としては、ラジカル重合性単量体を溶液重合や高温連続重合法により製造する方法等が挙げられる。

## 【0029】

ポリイソシアネートは、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するものであれば種々のものが使用可能である。具体的には、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-オクチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート及びカルボジイミド変性4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

これらの中でも、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートが、粘着剤の活性エネルギー線による硬化性に優れるため好ましい。

## 【0030】

本発明において、ウレタンプレポリマーを製造する際のポリオールに対するポリイソシアネートの量は、基-NCO/基-OHの当量比が1~4となるような範囲が好ましく、より好ましくは1.5~3である。

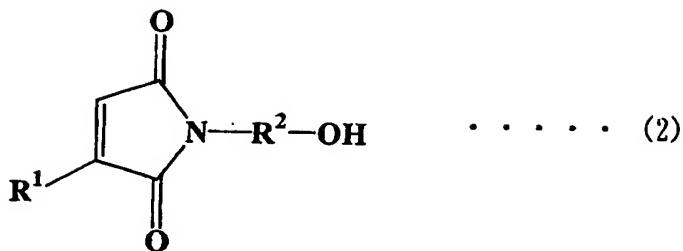
## 【0031】

次に、マレイミド活性水素化合物について説明する。

マレイミド活性水素化合物としては、マレイミド基を有するアルコール(以下マレイミドアルコールという)が好ましい。マレイミドアルコールとしては、下記式(2)のマレイミドアルキルアルコール等が挙げられる。

## 【0032】

【化 3】



【0033】

式(2)において、 $\text{R}^1$ は前記と同様の基であり、 $\text{R}^2$ はアルキレン基を表し、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキレン基が好ましい。

【0034】

①の化合物としては、ポリエステルポリオールを原料とするウレタンプレポリマーを使用して製造された、ポリエステル骨格を有するマレイミド化合物が、活性エネルギー線による硬化性に優れ、かつ硬化塗膜の耐水性に優れる点で好ましい。

【0035】

#### 1-2. ②の化合物

前記②で挙げた化合物は、2個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸とマレイミド活性水素化合物のエステル化反応物である。

ポリカルボン酸及びマレイミド活性水素化合物としては、前記と同様のものが挙げられる。

【0036】

#### 1-3. ③の化合物

前記③で挙げた化合物は、2個以上の水酸基を有するポリオールとマレイミド基を有するカルボン酸（以下マレイミドカルボン酸という）とからエステル化反応物である。

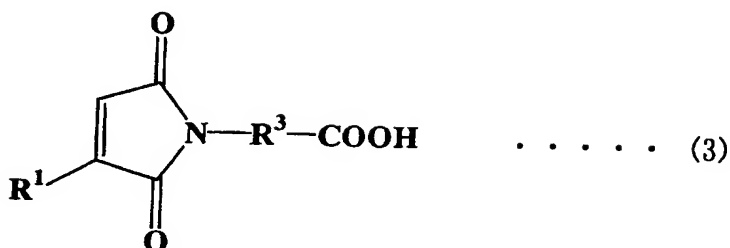
2個以上の水酸基を有するポリオールとしては、前記と同様のものが挙げられる。

マレイミドカルボン酸としては、種々の化合物が使用でき、下記式(3)で表さ

れる化合物が好ましい。

【0037】

【化4】



【0038】

式(3)において、 $\text{R}^1$ は前記と同様の基であり、 $\text{R}^3$ はアルキレン基を表し、炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキレン基が好ましい。

【0039】

これらの中でも、上記①の化合物が、②及び③の化合物よりも反応速度が早く、収率が高く、簡便に製造できる点で好ましい。

【0040】

マレイミド化合物は、共重合組成を目的に応じて変化させることにより、粘度及び流動性、並びに硬化塗膜の粘着力、保持力及びタックを調整することができる。

【0041】

本発明で使用するマレイミド化合物は、前記マレイミド基を有すものであれば種々の化合物が使用可能であるが、低粘度で耐水性に優れるという理由ポリエステル骨格を有する化合物が好ましい。

【0042】

マレイミド化合物としては、前記で挙げた化合物以外のものも使用することができる。例えば、さらに活性エネルギー線の照射による硬化性を改善する目的で、その骨格中にさらにエチレン性不飽和基を有する化合物等が挙げられる。

【0043】

## 2. 活性エネルギー線硬化型粘着剤

本発明の粘着剤は、前記マレイミド化合物を必須とするものである。

本発明の粘着剤には、マレイミド化合物に加え、必要に応じて種々の成分を配合することができる。

【0044】

本発明の粘着剤は、前記した通り、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線又は可視光により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものであるが、必要に応じて光重合開始剤を配合することができる。

【0045】

光重合開始剤を配合する場合において、光重合開始剤としては、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類及、キサントン類、アシルホスフィンオキシド類、 $\alpha$ -ジケトン類等が挙げられる。

又、活性エネルギー線による感度を向上させるため、光増感剤を併用することもできる。

光増感剤としては、安息香酸系及びアミン系光増感剤等が挙げられる。これらは、2種以上を組み合わせることもできる。これらの配合割合としては、マレイミド化合物100質量部に対して0.01～10質量部が好ましい。

【0046】

本発明の粘着剤には、硬化塗膜の粘着性能を高めるため、又は粘着剤の感度を調整するため、(メタ)アクリル系モノマー及び(メタ)アクリル系オリゴマー等の反応性不飽和基を有する化合物を配合しても良い。

(メタ)アクリル系モノマーとしては、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート〔以下アクリレート又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと表す〕、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、フェノールアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート、グリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、ポリオールポリ(メタ)アクリレート及びポリオールアルキレンオキシド付加物のポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(メタ)アクリル系オリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレートオリ

ゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー及びエポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー等を挙げることができる。

反応性不飽和基を有する化合物の配合割合としては、マレイミド化合物 1 0 0 質量部に対して 5 0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 2 0 質量部以下である。

又、本発明の粘着剤には、硬化前の粘度調整や硬化後の粘着性能を調整するために重合体を添加しても良い。当該重合体としては、特に限定しないが（メタ）アクリレート系重合体、ポリスチレン、ポリオレフィン等が挙げられる。これらの中でも、後記式(4)で表されるマレイミド基を有する（メタ）アクリレート系重合体が、粘着剤に耐水性や、耐熱性を高める目的で、硬化において本発明のマレイミド化合物と架橋するため好ましい。

#### 【 0 0 4 7 】

本発明の粘着剤には、活性エネルギー照射による硬化性や、硬化塗膜の性能を阻害しない範囲で、マレイミド基を 1 個有する化合物を併用することができる。

当該化合物としては、上記と同様の骨格にマレイミド基を 1 個有する化合物及びマレイミド基とエチレン性不飽和基を有する化合物等を挙げることができる。

本発明のマレイミド化合物が、前記したラジカル重合性単量体から製造されたポリマーポリオールを原料とした場合、当該ポリマーポリオールは、1 分子中に 2 個以上の水酸基を有するものと 1 分子中に 1 個の水酸基を 1 分子中に有するものとの混合物を使用することがある。この場合、得られる化合物は、マレイミド基を 2 個以上有する化合物とマレイミド基を 1 個有する化合物の混合物となるが、これをそのまま使用することができる。

マレイミド基を 1 個有する化合物の配合割合としては、マレイミド化合物 1 0 0 質量部に対して 8 0 質量部以下が好ましく、より好ましくは 5 0 質量部以下である。

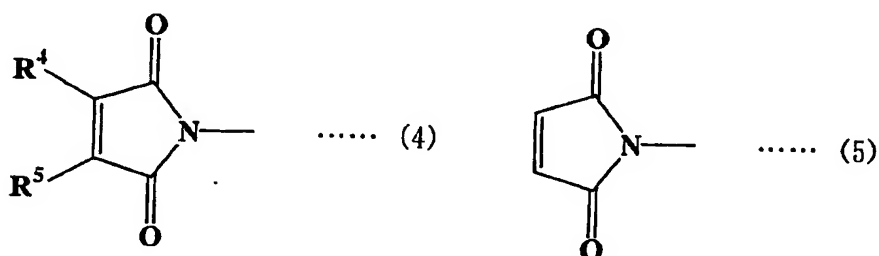
#### 【 0 0 4 8 】

又、活性エネルギー照射による硬化性や、硬化塗膜の性能を阻害しない範囲で、前記マレイミド基以外のマレイミド基を有する化合物を併用することもできる。

当該マレイミド基を有する化合物としては、下記に示す式(4)や式(5)等で表されるマレイミド基を有し、上記と同様の骨格を有する化合物、及び式(4)や式(5)等で表されるマレイミド基とエチレン性不飽和基を有する化合物等を挙げることができる。

【0049】

【化5】



【0050】

但し、式(4)において、 $R^4$ 及び $R^5$ は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。炭素環を形成する基としては、基- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -又は基- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -等が挙げられる。

【0051】

本発明の粘着剤には、硬化塗膜のガラス転移温度（以下 $T_g$ と略す）を低下させたり、粘着性能を高めるために、粘着性付与剤を配合しても良い。

粘着性付与剤としては、種々のものが使用でき、例えば、ロジン系樹脂やテルペン系樹脂等の天然樹脂及びその誘導体、石油樹脂等の合成樹脂を挙げることができる。これらの中でも、2重結合を有しないか、又は2重結合の比率の少ないものが、粘着剤の硬化阻害が少ないため好ましい。

粘着性付与剤の配合割合としては、マレイミド化合物100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、より好ましくは10質量部以下である。粘着性付与剤の配合量が20部を超えると、粘着剤の粘度が高くなり過ぎて塗工性が低下したり、耐熱性が低下することがある。

【0052】



本発明の粘着剤には、耐熱性や耐水性を高めるために、高分子の分子間を架橋させる目的で、常温ですみやかに反応する架橋剤を添加して用いても良い。架橋剤としては、多価イソシアネート化合物、ポリオキサゾリン化合物、エポキシ樹脂、アジリジン化合物、ポリカルボジマレイミド化合物及びカップリング剤等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

又、着色や接着性能を高めるために充てん剤を添加しても良い。充填剤の具体的としては、各種シリカ類、染料、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄及びガラス繊維等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

又、用途に応じて、ハイドロキノン及びハイドロキノンモノメチルエーテル等のラジカル重合防止剤を配合しても良い。

【 0 0 5 5 】

これら以外にも、消泡剤、染料及び顔料、増粘剤、潤滑剤、成膜助剤、充填剤、可塑剤、帯電防止剤、繊維助剤、洗浄剤、帯電防止剤、均染剤、分散安定剤、酸化防止剤、親水性樹脂、ラテックス、湿潤剤及びレベリング改良剤等の接着剤や粘着剤で使用される一般的な添加剤を、通常使用される割合で併用することができる。

又、粘度を調整するため、必要に応じて有機溶剤を配合することもできる。

【 0 0 5 6 】

### 3. 粘着シートの製造方法

本発明の粘着剤は、種々の用途に使用可能であり、通常は粘着シートの形態で使用する。

粘着シートは常法に従い製造すれば良い。好ましい方法としては、例えば、基材に本発明の粘着剤を塗工し、当該塗膜上に活性エネルギー線を照射して硬化させる等の方法が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

基材としては、金属、プラスチック、ガラス、セラミックス、木材、紙、印刷紙及び繊維等が挙げられる。金属としては、アルミニウム、鉄及び銅等が挙げら

れ、プラスチックとしては、塩化ビニル重合体、アクリレート系重合体、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレン及びポリプロピレン等が挙げられる。

#### 【0058】

粘着剤の塗工方法としては、ロールコーティング、グラビア印刷、スクリーン印刷、ダイコーティング及びナイフコーティング等が挙げられる。

基材に対する粘着剤の塗工量は、使用する用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましい塗工量は $5 \sim 200 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ である。 $5 \text{ g/m}^2$ に満たないと粘着力が不足する場合があります、 $200 \text{ g}$ 以上では、活性エネルギー線が深部まで到達し難いことにより目的とする性能が得られないことがある。

#### 【0059】

塗工処理の終了後に、活性エネルギー線を照射して、マレイミド化合物のマレイミド基同士を架橋させて分子量を増大させ、得られる硬化塗膜の凝集力及び粘着力を向上させる。

この場合の活性エネルギー線の照射方法は、従来活性エネルギー線硬化型粘着剤で行われている方法に従えば良い。活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線、X線及び電子線等が挙げられ、安価な装置を使用できることから、紫外線を使用することが好ましい。紫外線を使用する場合の光源としては、超高圧、高圧、中圧又は低圧水銀灯、メタルハライド灯、キセノンランプ、無電極放電ランプ及びカーボンアーク灯等が挙げられ、数秒乃至数分間照射すれば良い。

#### 【0060】

又、本発明の粘着剤の硬化塗膜の $T_g$ としては、 $-10^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、より好ましくは $-30^\circ\text{C}$ 以下である。尚、本発明において $T_g$ とは、動的粘弾性測定装置を使用し、温度依存性を測定して得られた $\tan \delta$ ののピーク温度を意味する。

#### 【0061】

### 4. 用途

本発明の粘着剤は種々の用途に使用可能である。

例えば、粘着テープ、粘着ラベル及び粘着シート等の粘着製品であり、これら粘着製品としては、親展葉書用粘着シート、壁紙用粘着シート、両面テープ、シール、ステッカー及びマスキングフィルム等が挙げられる。

特に、本発明の粘着形の硬化塗膜は耐水性に優れるため、特に耐水性の要求される用途、具体的には缶入り飲料容器のシール、並びに屋外で使用される看板用や自動車用ステッカー等の粘着剤の製造に有用である。

【0062】

【実施例】

以下に、実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

#### ○実施例 1

攪拌機、温度計及び冷却器を備えたフラスコに、室温でポリエステルポリオールのキョーワポール 5000PA〔2，4-ジエチルー1，5-ペンタンジオールとアジピン酸の反応物であるポリエステルジオール、協和発酵工業（株）製〕を 250g 仕込み、攪拌しながら温度を 120℃まで上げ、減圧下で 1 時間脱水した。

脱水後、80℃まで冷却し、これにイソフォロンジイソシアネート（以下 IPDI という）22.8g を仕込んで 1 時間混合した後に、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫（以下 DBTL という）0.050g を仕込み 2 時間反応させた。さらに 2-ヒドロキシエチルシトラコイミド〔前記式(2)において、 $R^1$  がメチル基で  $R^2$  がエチレン基の化合物。以下 CM-ETA という。〕15.9g を仕込み 2 時間反応させマレイミド化合物を得た。この化合物の 25℃における粘度は 60 万  $\text{mpa} \cdot \text{S}$  であり、数平均分子量は約 6000 であった。

【0063】

#### ○実施例 2

実施例 1 において、キョーワポール 5000PA の 250g、IPDI に代え 1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート〔日本ポリウレタン（株）製、以下 HDI という〕16.8g、DBTL の 0.025g 及び CM-ETA の 15.8g に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により、マレイミド化合物を製造した。この化合物の 25℃における粘度は 100 万  $\text{mpa} \cdot \text{S}$  であり、数平均分子量

は約 6 0 0 0 であった。

【 0 0 6 4 】

#### ○実施例 3

実施例 1 において、キョーワポール 5 0 0 0 P A に代えキョーワポール 2 0 0 0 P A [ 2 , 4 - ジエチル - 1 , 5 - ペンタンジオールとアジピン酸の反応物であるポリエステルジオール、協和発酵工業 ( 株 ) 製 ] の 2 0 0 g 、 I P D I の 4 0 . 7 g 、 D B T L の 0 . 0 3 8 g 、 C M - E T A の 3 1 . 8 g に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により、マレイミド化合物を製造した。この化合物の 2 5 ° C における粘度は 9 0 万 m p a ・ S であり、数平均分子量は約 3 0 0 0 であった。

【 0 0 6 5 】

#### ○実施例 4

実施例 1 において、キョーワポール 5 0 0 0 P A に代えキョーワポール 2 0 0 0 B A [ ブチルエチルプロパンジオールとアジピン酸の反応物であるポリエステルジオール、協和発酵工業 ( 株 ) 製 ] の 2 0 0 g 、 I P D I の 4 0 . 7 g 、 D B T L の 0 . 0 3 8 g 及び C M - E T A の 3 1 . 8 g を使用した以外は実施例 1 と同様の方法により、マレイミド化合物を製造した。この化合物の 2 5 ° C における粘度は 7 5 0 万 m p a ・ S であり、数平均分子量は約 3 0 0 0 であった。

【 0 0 6 6 】

#### ○実施例 5

実施例 1 で製造したマレイミド化合物と、後述する比較例 3 で製造したマレイミド化合物を 2 : 1 の重量比配合した。この組成物の 2 5 ° C における粘度は 7 8 万 m p a ・ S であった。

【 0 0 6 7 】

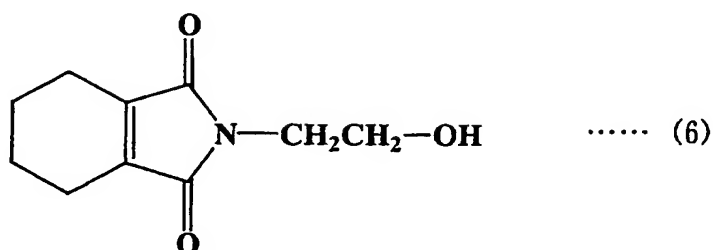
#### ○比較例 1

実施例 2 において、C M - E T A に代え、2 - ヒドロキシエチルテトラヒドロフタルイミド [ 下記式 ( 6 ) で表される化合物。以下 H T - E T A という。 ] の 2 0 . 5 g を使用した以外は、実施例 2 と同様の方法で反応を行い、本発明のマレイミド化合物とは異なる化合物を得た。当該化合物は、この化合物の 2 5 ° C にお

ける粘度は 9 0 万 m p a ・ S であり、数平均分子量は約 6 0 0 0 であった。

【 0 0 6 8 】

【 化 6 】



【 0 0 6 9 】

○比較例 2

実施例 1 と同様のフラスコに、ポリエステルの H S 2 H - 2 0 0 S [セバチン酸と 1, 6 - ヘキサンジオール の反応物であるポリエステル、豊国製油 (株) 製の 1 5 0 g を仕込み、実施例 1 と同様の方法で 3 0 分間脱水した。

脱水後、8 0 °C まで冷却し、イソシアネートとして H D I の 2 5 . 1 g を加えて 3 0 分混合した後に、D B T L の 0 . 0 1 g を仕込み 2 時間反応させた。さらに C M - E T A の 2 4 . 3 g を仕込み 2 時間反応させてマレイミド化合物を得た。この化合物は、2 5 °C において固体であった。

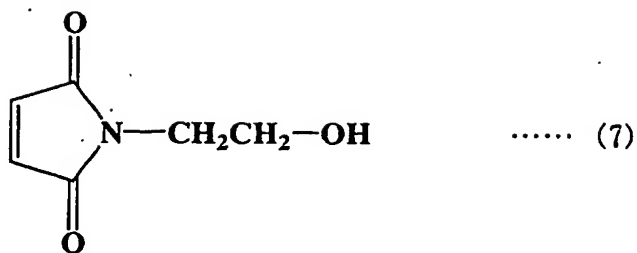
【 0 0 7 0 】

○比較例 3

実施例 1 において、C M - E T A に代え、2 - ヒドロキシエチルマレイミド [下記式 (7) で表される化合物。以下 M T - E T A という。] の 2 4 . 3 g を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で反応を行い、本発明のマレイミド化合物とは異なる化合物を得た。この化合物の 2 5 °C における粘度は 8 0 万 m p a ・ S であり、数平均分子量は約 6 0 0 0 であった。

【 0 0 7 1 】

【化 7】



【0 0 7 2】

## ○評価

上記の実施例及び比較例で得た化合物を粘着剤として使用した。

基材シートである 5 0  $\mu$  m 厚みのポリエステルフィルムの表面に、厚さが 2 5  $\mu$  m になるように粘着剤を塗布し、塗布面側から 1 2 0 W / c m 集光型高圧水銀灯 (1 灯、高さ 1 0 c m) 下を 6 . 6 m / m i n のコンベアスピードで 4 パス通過して紫外線を照射した。これを長さ方向 2 0 0 m m、幅方向 2 5 m m に切断し試験体とした。

得られた試験体を使用し、以下の試験を行った。それらの結果を表 1 に示す。

【0 0 7 3】

## ①粘着力

試験体の 1 8 0 度剥離強度について、2 3  $^{\circ}$  C、6 5 % R H の条件において、J I S Z - 0 2 3 7 に準じて S U S 板に長さ 1 0 0 m m 分を貼付けて 2 日間放置後の強度を測定した。

【0 0 7 4】

## ②S A F T ( S h e a r A d h e s i o n F a i l u r e T e m p e r a t u r e )

①と同様にして長さ 2 5 m m 試験体を S U S 板に貼付け、1 日放置後に、試験片の端に 5 0 0 g 荷重のおもりをかけて、0 . 4  $^{\circ}$  C / 分の昇温速度にて 4 0  $^{\circ}$  C ~ 2 0 0  $^{\circ}$  C まで温度を変えて落下時間から落下温度を算出した。又、2 0 0  $^{\circ}$  C で保持した場合はずれた距離を測定した。

【0 0 7 5】

③タック

J I S Z - 0 2 3 7 の球転法に準じて、2 3℃、6 5 % R H 雰囲気下で測定した。

【 0 0 7 6 】

④シートの黄変性

目視にて試験体の黄変の度合いを観察し、以下の 3 段階で評価した。

○：黄変しない

△：僅かに黄変

×：茶褐色に黄変

【 0 0 7 7 】

⑤耐水性

前記①同様の条件下で貼付け 1 日間放置後の試験体を、更に 8 0℃の蒸留水に 1 日間浸した後に取り出して再び 2 3℃、6 5 % R H に戻した後に、①と同様の方法で粘着力を測定した。得られた粘着力と①の粘着力に対する低下の割合を比較し、以下の 3 段階で評価した。

○：粘着力の低下率が 2 0 % 未満

△：粘着力の低下率が 2 0 % 以上、5 0 % 未満

×：粘着力の低下率が 5 0 % 以上

【 0 0 7 8 】

【表 1】

	粘着剤		粘着力 (g/inch)	S A F T	タック	耐水性
	構成成分	性状				
実施例 1	5000PA/IPDI/CM-ETA	液体	1,400	保持スレ シ	8	○
同 2	5000PA/HDI/CM-ETA	液体	1,350	保持スレ シ	8	○
同 3	2000PA/IPDI/CM-ETA	液体	1,450	保持スレ シ	7	○
同 4	2000BA/IPDI /CM-ETA	液体	1,000	保持スレ シ	8	○
同 5	実施例 1 / 比較例 3 = 2 / 1	液体	900	保持スレ シ	7	△
比較例 1	5000PA/IPDI/HT-ETA	液体	2,000	7 0 ℃	9	○
2	HS 2H-200S/HDI /CM-ETA	固体	0	—	2 以下	—
3	5000PA/IPDI/ML-ETA	液体	700	保持スレ シ	6	×

【0 0 7 9】

## 【発明の効果】

本発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤によれば、常温で液状であるため取り扱いが容易で塗工性に優れる。又、可視光線又は紫外線を照射した場合においても、光重合開始剤の非存在下で実用的な架橋性又は硬化性を有するため、臭気や毒性が少なく安全なものとなる。さらに得られる硬化塗膜は、着色せず、各種粘着性能に優れるうえ、耐水性及び耐熱性に優れる性質を有する。



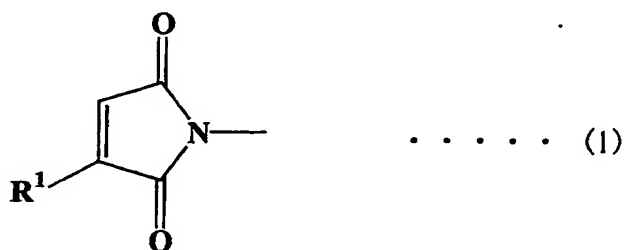
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 常温で液状であり、可視光線又は紫外線を照射した場合においても、光重合開始剤の非存在下で実用的な架橋性又は硬化性を有し、得られる硬化塗膜が、着色せず、各種粘着性能に優れるうえ、耐水性及び耐熱性にも優れる活性エネルギー線硬化型粘着剤の提供。

【解決手段】 下記式(1)で示されるマレイミド基を2個以上有する常温で液状の化合物を含有してなる活性エネルギー線硬化型粘着剤。

## 【化1】



〔但し、式(1)において、 $R^1$ はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基又はハロゲン原子を表す。〕

## 【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-054983
受付番号	50200284990
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年 3月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 2月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 0 3 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 7 月 1 4 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号
氏 名	東亜合成株式会社